

26.08.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-300014
[ST. 10/C]: [JP2003-300014]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社アルバック

REC'D 02 DEC 2004

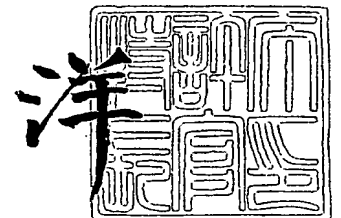
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P030017
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/280
C23C 16/40

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内
【氏名】 西岡 浩

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内
【氏名】 梶沼 雅彦

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4 株式会社アルバック 富士裾野工場内
【氏名】 山田 貴一

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内
【氏名】 増田 健

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 4 株式会社アルバック 富士裾野工場内
【氏名】 植松 正紀

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内
【氏名】 鄒 紅コウ

【特許出願人】
【識別番号】 000231464
【氏名又は名称】 株式会社アルバック

【代理人】
【識別番号】 100119585
【弁理士】
【氏名又は名称】 東田 潔

【選任した代理人】
【識別番号】 100120802
【弁理士】
【氏名又は名称】 山下 雅昭

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 223274
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項1】**

酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、この混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置である反応室内に設置される加熱基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する装置において、上記混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm以上に設定できるように構成したことを特徴とする酸化物薄膜製造装置。

【請求項2】

請求項1において、混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm～1625mmの範囲に設定できるように構成したことを特徴とする酸化物薄膜製造装置。

【請求項3】

酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、この混合ガスをシャワープレートを通して反応室内に設置された加熱基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する方法において、上記混合ガスを、混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm以上に設定した配管を通して反応室内へ導入し、基板上で反応せしめて酸化物薄膜を製造することを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項4】

請求項3において、混合ガスを、混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm～1625mmの範囲に設定した配管を通して反応室内へ導入することを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項5】

請求項3又は4において、原料として常温で気体、液体又は固体である原料を用い、この原料を加熱気化した原料ガスを用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項6】

請求項3～5のいずれかにおいて、原料ガスとして、液体原料又は固体原料が溶媒に溶解されているものを気化したガスを用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項7】

請求項3～6のいずれかにおいて、酸化ガスとして、酸素、オゾン、 N_2O 、及び NO_2 から選ばれたガスを用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項8】

請求項3～7のいずれかにおいて、キャリアガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトンから選ばれた不活性ガスを用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項9】

請求項3～8のいずれかにおいて、基板として、Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、 $SrTiO_3$ 、 IrO_2 、 RuO_2 、 $SrRuO_3$ 、及び $LaNiO_3$ から選ばれたある面方位に配向した材料からなる基板を用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項10】

請求項3～9のいずれかにおいて、酸化物薄膜用原料として、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、MgO、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(Ba, Sr)TiO_2$ 、及び $SrTiO_3$ から選ばれた常誘電体酸化物、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、及び $Bi_4Ti_3O_{12}$ から選ばれた強誘電体酸化物、 IrO_2 、 RuO_2 、 $SrRuO_3$ 、及び $LaNiO_3$ から選ばれた電気伝導性酸化物、 $(La, Sr)MnO_3$ 、及び $(Pr, Ca)MnO_3$ から選ばれた強磁性酸化物を用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項11】

請求項3～10のいずれかにおいて、酸化ガスが、混合ガス中にエピタキシャル成長実現可能な割合で混合されていることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項12】

請求項3～11のいずれかにおいて、酸化ガスの割合が、混合ガス基準で60%～91

%であることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 13】

請求項 3～12 のいずれかにおいて、所定の酸素流量割合を有する混合ガスを用いて第一層目の初期層を成膜し、次いで第一層目の場合より高い酸素流量割合を有する混合ガスを用いて第二層目を連続成膜することを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 14】

請求項 3～13 のいずれかにおいて、第一層目の成膜プロセスにおける酸素流量割合が 3%～60%であることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 において、第二層目の成膜プロセスにおける酸素流量割合が 60%～91%であることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 16】

請求項 3～15 のいずれかにおいて、ガス混合器とシャワープレートとの間の配管温度を 210℃～250℃に設定して混合ガスを輸送することを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 17】

請求項 13～16 のいずれかにおいて、製造する酸化物薄膜中の所定の原子が拡散しやすい基板を用いる場合、第一層中のその原子の量を拡散しにくい基板の場合より多くすることを特徴とする酸化物薄膜製造。

【請求項 18】

請求項 3、4、7～9、及び 11～17 のいずれかにおいて、酸化物薄膜として $Pb(Zr, Ti)O_3$ 強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 19】

請求項 3、4、7～9、及び 11～17 のいずれかにおいて、原料として、 $Pb(thd)_2$ 、 $Zr(dmh d)_4$ 、 $Ti(i-PrO)_2(thd)_2$ を用いることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 20】

請求項 3、4、7、8、及び 10～17 のいずれかにおいて、基板として $Ir/SiO_2/Si$ 、 $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 及び $SRO/Pt/Ti/SiO_2/Si$ から選ばれたものを用いることを特徴とする酸化物薄膜製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸化物薄膜製造装置及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物薄膜製造装置及びその製造方法に関し、特に化学気相成長(CVD)法による酸化物薄膜の製造装置及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の高集積化の要求から、段差皮膜性に優れる化学気相成長法の量産技術の開発が盛んに行われている。その中でも、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_2$ 、 SrTiO_3 などの常誘電体酸化物、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などの強誘電体酸化物、 IrO_2 、 RuO_2 、 SrRuO_3 、 LaNiO_3 などの電気伝導性酸化物、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{Pr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ などの強磁性酸化物からなる薄膜を製造する際には、膜中の酸素が欠損して、良好なエピタキシャル成長が妨げられると、常誘電体酸化物膜及び強誘電体酸化物膜では絶縁性がそれぞれ低下し、また、電気伝導性酸化物膜及び強磁性酸化物膜では電気伝導性がそれぞれ低下する。

【0003】

これらの特性の低下は、原料に用いられる有機材料の分解過程に起因する。現時点でも明確には解明されていないが、有機材料はそもそもその分解過程で少なくとも数十種類の間体や安定な分子に分解していくと推察されている。その中の極く一部の金属原子を含む分子が成膜に寄与していると考えられる。そして、分解過程のどの段階の金属原子を含む分子を成膜室に導入し、基板上で反応させるかにより膜特性が異なる。分解不十分な段階の金属分子を含む分子を用いて成膜すれば、有機成分が多く膜中に取り込まれ、膜の結晶性が阻害される。分解が進み過ぎた段階の金属原子を含む分子を用いて成膜すれば、気相分解が起り、多量のパーティクルが発生する。しかるに、従来の装置はこの分解過程を考慮した装置構成となっておらず、単結晶と比較して特性を十分に引き出せていなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のCVD酸化物、例えば $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下、PZTと称す)強誘電体酸化物においては、一般的に、結晶欠陥が防ぎ難く、リーク電流密度が $1\text{E}-6$ 程度であった。この場合、混合する酸素量(酸素流量割合)を増やせば、リーク電流密度を低減することは可能だが、結晶成長中の原子の動きが妨げられることによりアモルファスや強誘電性と異なる配向の常誘電層が増え、強誘電特性が悪くなる。逆に、酸素流量割合を下げれば、エピタキシャル成長に近づき配向の整った膜が得られるが、残留有機物や酸素欠陥が多いため、リーク電流密度が高くなる。この場合、原料、例えば、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$ は、常温固体であるため、テトラヒドロフランやシクロヘキサンなどの溶媒に溶かして輸送し、高温で気化した後、酸素と混合しCVD反応室で基板上にPZTとして成膜されている。この際、酸素と混合された原料ガスは分解されつつ反応室に導入される。

【0005】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決するものであり、有機材料ガスの分解段階を最適化して、良好な膜特性を安定して得られる段階に分解した金属原子を含む分子を反応室に導入する事、及び上記有機材料からなる酸化物薄膜の酸素欠損の低下とエピタキシャル成長との促進を図る事により、膜質を改善し、優れた特性を有する酸化物薄膜を製造することができる化学気相成長法による薄膜製造装置及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、従来技術を改良すべく鋭意努力した結果、ガス混合器—シャワープレート間距離、成膜温度及び酸素流量割合を最適化することで、良好な膜特性を得る事の出来る段階に分解した金属原子を含む分子を反応室に導入して成膜に用いることができ、所望の酸化物薄膜を製造することに成功した。

【0007】

請求項1および2によれば、本発明の酸化物薄膜製造装置は、酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、原料を輸送アシストするキャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、この混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置である反応室内に設置される加熱基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する装置において、混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm以上、好ましくは150mm～1625mmのように十分長い距離に設定できるように構成したことを特徴とする。このように構成することにより、混合ガスが活性化され、良好なエピタキシャル成長が実現できるようになる。すなわち、ガス混合器とシャワープレート間距離を上記範囲内にすることにより、反応室内へ導入する金属原子を含む分子の分解段階が適切になり、成膜を効率良く行いかつ膜特性（例えば、リーク電流密度、分極反転電荷密度、分極飽和電圧等）を向上させることができる。150mm未満であると有機材料ガスの分解が不十分で膜中酸素欠損が多く、また、長すぎると、装置面積の増大や温調部分の増加によるコストアップなどの問題があるので、1625mm程度が許容され得る好ましい上限である。

【0008】

請求項3および4によれば、本発明の酸化物薄膜製造方法は、酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、原料を輸送アシストするキャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、この混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置である反応室内に設置された加熱基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する方法において、混合ガスを、混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm以上、好ましくは150mm～1625mmの範囲に設定した配管を通して反応室内へ導入し、基板上で反応せしめて酸化物薄膜を製造することを特徴とする。このように構成することにより、混合ガスを活性化して、基板上で良好なエピタキシャル成長を実現させることができる。

【0009】

請求項5によれば、原料として常温で気体、液体又は固体である原料を用い、この原料を加熱気化した原料ガスを用いることを特徴とする。

【0010】

請求項6によれば、原料ガスとして、液体原料又は固体原料が溶媒に溶解されているものを気化したガスを用いることを特徴とする。

【0011】

請求項7によれば、酸化ガスとして、酸素、オゾン、 NO_2 、及び N_2O から選ばれたガスを用いることを特徴とする。

【0012】

請求項8によれば、キャリアガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトンから選ばれた不活性ガスを用いることを特徴とする。

【0013】

請求項9によれば、基板として、Pt、Ir、Rh、Ru、 MgO 、 SrTiO_3 、 IrO_2 、 RuO_2 、 SrRuO_3 、及び LaNiO_3 から選ばれたある面方位に配向した材料からなる基板を用いることを特徴とする。

【0014】

請求項10によれば、酸化物薄膜用原料として、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_2$ 、及び SrTiO_3 から選ばれた常誘電体酸化物、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ から選ばれた強誘電体酸化物、 IrO_2 、 RuO_2 、 SrRuO_3 、及び LaNiO_3 から選ばれた電気伝導性酸化物、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、及び $(\text{Pr}, \text{Ca})\text{M}$

NbO_3 から選ばれた強磁性酸化物を用いることを特徴とする。

【0015】

請求項11によれば、酸化ガスが、混合ガス中にエピタキシャル成長実現可能な割合で混合されていることを特徴とする。

【0016】

請求項12によれば、酸化ガスの割合が、混合ガス基準で60%～91%であることを特徴とする。この範囲内の酸化ガスを用いれば、所望のエピタキシャル成長が実現され、欠陥の少ない結晶が得られる。酸化ガス60%未満であると、酸素欠損によりリーク電流が増加する。また、気化器へ不活性ガスを流していることから、酸素流量割合の上限は91%となる。

【0017】

請求項13によれば、所定の酸素流量割合を有する混合ガスを用いて第一層目の初期層を成膜し、次いで第一層目の場合より高い酸素流量割合を有する混合ガスを用いて第二層目を連続成膜することを特徴とする。酸素流量割合を第一層と第二層とで変化させて連続成膜することにより、欠陥が少なく、かつ、平坦な酸化物薄膜が得られる。

【0018】

請求項14によれば、第一層目の成膜プロセスにおける酸素流量割合が3%～60%であることを特徴とする。3%未満であると酸素欠損によりリーク電流が増加し、また、酸素流量割合が60%を超えるとエピタキシャル成長が阻害され、配向が悪くなる。

【0019】

請求項15によれば、第二層目の成膜プロセスにおける酸素流量割合が60%～91%であることを特徴とする。60%未満であると、酸素欠損によりリーク電流が増加する。

【0020】

請求項16によれば、ガス混合器とシャワープレートとの間の配管温度を210℃～250℃に設定して混合ガスを輸送することを特徴とする。ガス混合器とシャワープレートとの間の距離が上記の範囲内に設定されていれば、ガス導入配管温度を210℃～250℃に制御することにより、良好な膜特性が得られる段階に分解された金属原子を含む分子を反応室に導入することが出来る。配管温度が210℃未満であると、原料ガスからの析出等が起こり、パーティクルの発生につながり、250℃を超えると原料の分解、成膜が起こり、配管壁面へ付着し、剥がれるとパーティクル発生につながるとい問題がある。

【0021】

請求項17によれば、製造する酸化物薄膜中の所定の原子が拡散しやすい基板を用いる場合、第一層中のその原子の量を拡散しにくい基板の場合より多くすることを特徴とする。これにより、所望のエピタキシャル成長を実現することができる。

【0022】

請求項18によれば、酸化物薄膜として $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることを特徴とする。

【0023】

請求項19によれば、原料として、 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-P}(\text{rO})_2(\text{thd})_2)$ を用いることを特徴とする。

【0024】

請求項20によれば、基板として $\text{Ir}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 及び $\text{SRO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ から選ばれたものを用いることを特徴とする。

【0025】

上記したような構成を有する本発明によれば、酸素欠陥を減らし、モフォロジーを改善することができた。更に、核成長時のシード層の酸素流量割合を下げ、その後膜成長時の酸素流量割合を上げるにより、エピタキシャル成長を促進し、配向が整い、かつ、リーク電流が少なく、低電圧で自発分極が飽和する強誘電体薄膜を実現することができた。また、 Pt や SRO などの Pb が拡散しやすい基板において、シード層の Pb 組成を上げることにより、異相が無く、低電圧で自発分極が飽和する強誘電体膜を実現できた。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、有機材料成分の分解を考慮し、良好な膜特性を得る事の出来るガス混合器—シャワープレート間距離、酸素濃度及び成膜温度を最適に設定した装置を提供できるので、この装置を用いて欠陥の少ない良好な特性を有する酸化物薄膜を作製することができる。例えば、PZT強誘電体薄膜を作製する際、単層成膜だけでなく、それぞれのPb成分が異なる2層成膜、それぞれの酸素流量割合が異なる2層成膜においても、リーク電流密度が少なく、分極反転飽和電圧の小さい、良好な膜特性を有する薄膜を製造する事ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明の実施の形態に係わる薄膜製造装置の一構成例を示す図1を参照して説明する。

【0028】

図1に示すCVD薄膜製造装置は、真空排気システム1に圧力調整バルブ1aを介して接続された反応室2と、反応室の上部に設けられたシャワープレート3に成膜ガス配管4により150～1625mm離間して接続されたガス混合器5と、この混合器5に原料ガス配管6により接続された気化システムである気化器7とを有している。気化器7から反応室2までのガス配管・各種バルブ・混合器等を含む装置構成物には気化した原料ガスが液化／析出／成膜しない温度に保つために、ヒータ等の加熱手段や熱交換器が設けられている。気化器7と混合器5との間の配管6にはバルブV1が、また、気化器7と排気システム1との間の配管8にはバルブV2が設けられ、これにより気化器7、混合器5、排気システム1を遮断できるように構成されている。これは、気化器7、混合器5及び排気システム1の構成要素の各々のメンテナンスサイクルが異なるため、大気開放により成膜に悪影響を及ぼす水分等の物質がこれら構成要素に付着するのを避けることが目的である。1つの構成要素を大気開放してメンテナンスしている場合に、他の2つの構成要素をも大気開放することなく、真空を保持しうるように構成されている。

【0029】

以下、上記各構成要素について詳細に説明する。

【0030】

反応室2には、成膜対象物である基板Sを載置するための、基板加熱手段を有する基板ステージ2-1が配設されており、この加熱された基板上にシャワープレート3から成膜ガスが導入される。基板Sとの反応に使用されなかった余剰の成膜ガスや、基板との反応により生じた成膜ガスとの副生成物ガスや、反応物ガスが排気システム1により排気される。シャワープレート3は適度に加熱され、導入ガスが液化／析出／成膜しない温度に保たれている。

【0031】

この反応室2の上部に設けられたシャワープレート3には、成膜ガス中に存在するパーティクルを捕獲するためのフィルターとしてのパーティクル捕獲器が配設されていてもよい。このパーティクル捕獲器は、シャワープレートのシャワーホール直前に設けられていても良く、反応に必要な特定の気化した原料元素を付着・捕獲しない温度に適切に調整されていることが望ましい。

【0032】

上記排気システム1と反応室2との間に設けられた圧力調整バルブ1aにより、様々な成膜圧力条件に容易に対応することが出来る。

【0033】

混合器5は、バルブV1が設けられている配管6により気化器7に接続されると共に、バルブ、熱交換器、マスフローコントローラ（図示せず）を介してそれぞれ二つのガス源（例えば、酸素などの酸化ガス源：窒素などの不活性ガスである希釈ガス源）にも連結されている。混合器5内で均一に混合されて得られた成膜ガスは、配管4を経てシャワープレ

レート 3 を介して反応室 2 へ導入され、室内において層流になることなく基板ステージ 2-1 上に載置された成膜対象物表面に供給される。

【0034】

混合器 5 では、酸化ガス源から供給される適度に加熱された酸化ガスと、気化器 7 により生じ、液化／析出／成膜しない温度に保たれた配管 6 を経て送られる原料ガスとが導入・混合され、成膜ガス（酸化ガス＋原料ガス）が得られる。この原料ガスは、1 種類の又は複数の種類のガスが混じったガスである。かくして得られた成膜ガスは、配管 4 を経て反応室 2 内に導入される。

【0035】

この配管 4 及び 6 は VCR 継手で接続されていてもよく、一部の配管各継手の VCR ガスケットは、ただのリングではなく穴のところがパーティクル捕獲器となっている VCR 型パーティクル捕獲器であっても良い。この VCR 型パーティクル捕獲器のある継手部は、原料ガスが液化／析出しない温度よりも高く設定・保持され、かつ、反応に必要な特定の気化した原料元素を付着・捕獲しないようにすることが望ましい。

【0036】

ガス混合器 5 とシャワープレート 3 との間の成膜ガス配管 4 には、成膜ガスの切替えを行うバルブが混合器 5 の 2 次側に設けてあってもよい。このバルブの下流側は、反応室 2 に接続されている。成膜時は、このバルブを開け、成膜終了後にこのバルブを閉じる。

【0037】

気化器 7 には、原料供給部 7a と気化部（図示せず）とが接続されている。この気化器は、加圧ガス（例えば、He ガス等の不活性ガス）により液体・固体原料を有機溶媒に溶解した原料液 A、B、C を加圧・搬送し、圧送された原料液のそれぞれの流量を各液体流量制御器で制御して、キャリアガスにより気化部に運ぶように構成されている。気化部は、流量の制御された原料液を効率よく気化させ、気化して得られた原料ガスを混合器 5 へ供給することができるよう構成されている。この気化部では、液体原料が 1 種の場合は単液を、液体原料が複数の場合は複数の原料液を混合して気化させることができる。原料液を気化させる際は、原料液の液滴を気化させるだけでなく、液滴にガスを当てたり、物理的な振動を与えたり又は超音波を当てたりして、気化部の壁面に設けたノズルを介して更に細かい液粒として気化部内に導入して気化させ、気化効率を上げることが好ましい。気化部の内部には、液滴又は液粒が、効率良く気化すべき箇所で極力気化することができるよう、かつ、各種パーティクル捕獲器による液粒気化負荷の軽減のために、A1 等の熱伝導の良い材料で作製された気化部材が配置されることが好ましい。また、気化部の内部には、原料液が気化する際に発生する残渣を元とするパーティクルを気化部外に出さないようにするために、また、少量流れ来る液滴が気化器外に真空により吸い込まれることなく気化できるようにするために、パーティクル捕獲器を設けてもよい。この気化部材とパーティクル捕獲器においては、これらに接触した液滴、細かい液粒が確実に気化できるように、かつ、反応に必要な特定の気化した原料元素を付着・捕獲しないように、適切な温度に気化条件が保たれていることが望ましい。なお、この気化器 7 は、原料溶解用の溶媒 D を有し、その流量を流量制御器で制御して気化部へ導入して気化部で気化させ、この溶媒ガスを作ることが可能なように構成されていてもよい。この溶媒ガスを用いて装置内部をクリーニングできる。

【0038】

上記したように、本発明の薄膜製造装置は、好ましくは円筒形状の反応室 2 を有しており、この反応室の内部には、シリコンウェハー等の基板が載置される円筒形状の基板ステージ 2-1 が設けられている。この基板ステージには、基板を加熱するための加熱手段が組み込まれている。また、反応室 2 は、基板ステージ 2-1 を反応室の成膜位置と反応室下方の基板搬送位置との間で昇降自在に構成するための手段を備えていてもよい。反応室 2 上側の中央部には、基板ステージ 2-1 に対向してシャワープレート 3 が設けられ、パーティクルの除去された成膜ガスがシャワープレート 3 から基板の中央部に向かって噴出されるように構成されている。

【0039】

ところで、MOCVD法等のCVD法により基板上に薄膜を製造する場合、原料ガスがある温度以下に低下すると、原料ガスがパーティクルとして析出し、反応室内での成膜ダストの原因ともなる。そのため、酸化ガス用配管にガス温度調節手段である熱交換器を設けたり、また、原料ガスの析出を防止するために反応室2の外壁や基板ステージ2-1にヒータ等の加熱手段を設けてある。

【0040】

上記した図1の薄膜製造装置を用いれば、原料源としてPt、Ir、Ru等を含む有機金属化合物、例えば、液体原料としてPb(DPM)₂、Zr(DMHD)₄、Ti(i-PrO)₂(DPM)₂を用いて強誘電体膜PZTのCVD成膜や、このPZTにLa、Sr、Ca、Al等の添加元素を加えたCVD成膜や、液体原料としてBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、Ti(i-PrO)₂(DPM)₂を用いて強誘電体膜BSTのCVD成膜を行うことができると共に、Cu、Al等のメタル配線用途を主とした薄膜や、TiN、TaN、ZrN、VN、NbN、Al₂O₃等のバリア用途を主とした薄膜や、その他にSBT、STO等の誘電体薄膜及びこの誘電体にLa、Sr、Ca、Al等の添加元素を加えた膜をCVD法により製造することができる。

【0041】

以下、図1に示す薄膜製造装置を用いて、MOCVD法によりPZT強誘電体薄膜を製造する例について説明する。

【実施例1】

【0042】

固体原料のPb(thd)₂、Zr(dmhd)₄、Ti(i-PrO)₂(thd)₂をそれぞれテトラヒドロフラン(THF)溶媒に0.3mol/Lの濃度で溶かした原料の入った容器A、B及びC並びにTHFの入った容器Dをヘリウムにより加圧し、キャリアガスである窒素により気化器7へ輸送し、そこで気化した。気化して得られた原料ガスを配管6を通してガス混合器5へ輸送し、そこで酸化ガスである酸素(流量3500sccm)及び希釈ガスである窒素(300sccm)と混合し、次いでこの混合ガスを配管4(1/2インチのステンレス製で、その長さは変動できるようになっている)を経てシャワープレート3へ輸送し、このシャワープレートを通して、反応室2内に載置された620℃に加熱された基板S上に導入し、PZT薄膜を堆積させ、成膜せしめた。

【0043】

上記プロセスにおいて、成膜圧力は、圧力調整バルブや希釈ガスや酸化ガス等により常に5Pa程度に調圧した。また、気化器7から反応室2内までの間の各種配管、ガス混合器5及びシャワープレート3等は、原料の析出(再結晶)や分解(成膜)が起こらない温度、例えば210℃~250℃に温度制御してガスを輸送した。さらに、反応室に酸化ガス1250sccmを予め流し、APCで圧力を667Paに調圧しておいた。

【0044】

なお、本実施例では、上記したように、基板Sの温度を基板ステージ2-1の加熱により620℃に維持して成膜を行ったが、一般には、成膜プロセスは500~650℃程度の温度で行われる。

【0045】

上記基板としては、Si上に形成された熱酸化SiO₂膜表面に下部電極が成膜された基板を用いた。この下部電極としては、Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、SrTiO₃、IrO₂、RuO₂、SrRuO₃、LaNiO₃などのような、ある面方位に配向したものをを用いることができるが、本実施例では、Ir/SiO₂/Si、Pt/Ti/SiO₂/Si及びSRO/Pt/Ti/SiO₂/Siを用いた。図2に示すように、下部電極上に、上記した手順に従ってPZT強誘電体酸化物薄膜を100nmの厚さで成膜し、更に、得られたPZT強誘電体酸化物薄膜の電気特性を評価するために、この薄膜上に上部電極としてPt膜を直径0.3mmマスクスルースパッタにより形成せしめ、この構造物を以下の実施例でサンプルとして用いて、各種評価を行った。

【実施例 2】

【0046】

本実施例では、PZT 薄膜特性に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ（M—S 間長さ）の依存性について述べる。

【0047】

図 3 に、PZT 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ依存性を示す。この場合、反応室 2 に流れる酸素ガスの全供給ガスに対する割合は 91% とした。基板には Ir(111) 配向膜を用いた。リーク電流密度は、配管長さが 40 mm の時、 $2.5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であり、150 mm の時、 2.0×10^{-7} であったが、配管を長くすると減少し、配管長さが 650 mm の時、最小値 $7.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ を示した。配管長さをさらに長くすると、リーク電流密度は上昇し、配管長さが 1625 mm の時、 $1.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ であった。

【0048】

図 4 に、PZT 薄膜の 2.0 V 印加時の分極反転電荷密度に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ依存性を示す。この場合、酸素ガスの流量及び基板は上記と同じとした。分極反転電荷密度は、配管長さが 40 mm の時、 $28 \mu\text{C/cm}^2$ であり、150 mm の時、 $39 \mu\text{C/cm}^2$ であったが、配管を長くすると上昇し、配管長さが 650 mm の時、最大値 $48 \mu\text{C/cm}^2$ を示した。配管長さをさらに長くすると、分極反転電荷密度は下降し、配管長さが 1625 mm の時、 $40 \mu\text{C/cm}^2$ であった。

【0049】

図 5 に、PZT 薄膜の分極飽和電圧に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ依存性を示す。この場合、酸素ガスの流量及び基板は上記と同じとした。分極飽和電圧は、配管長さが 40 mm の時、2.2 V であり、150 mm の時、1.90 V であったが、配管を長くすると減少し、配管長さが 650 mm の時、最小値 1.7 V を示した。配管長さをさらに長くすると、分極飽和電圧は上昇し、配管長さが 1625 mm の時、1.83 V であった。

【0050】

上記したように、現在でも明確には解明されていないが、本発明で用いるような有機原料はそもそもその分解過程で少なくとも数十種類の間体や安定な分子（THF 溶媒の場合には、200 種類以上の間体や安定分子）に分解していくと推察されている。その中の極く一部の金属原子を含む分子が成膜に寄与していると考えられている。本実施例の結果は、どの分解段階の金属原子を含む分子を反応室に導入し、基板上で反応させるかにより膜特性（リーク電流密度、分極反転電荷密度、分極飽和電圧）が異なる事を示している。本発明者らは、金属原子を含む分子の分解段階を見極めて、成膜を効率良く行いかつ膜特性を向上させるためには、気化して得た原料ガスに酸化ガスを混合した後、ガス混合器とシャワープレートとの距離が 150 mm 以上必要であり、かつ、その距離は 1625 mm 以下にしなければならない事を見出した。

【0051】

有機原料分解のもう一つのパラメーターのガス温度であるが、本装置のガス輸送配管温度は 210℃～250℃に制御されている。この温度範囲においては、上述のように 150 mm～1625 mm（M—S）の範囲であれば、良好な膜特性が得られる段階に分解された金属原子を含む分子を反応室に導入する事が出来る。

【実施例 3】

【0052】

本実施例では、PZT 薄膜特性に対する酸素流量割合依存性について述べる。

【0053】

図 6 に、PZT 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対する成膜ガス中の全導入ガス基準の酸素流量割合依存性を示す。この場合、ガス混合器—シャワー間配管の長さは、650 mm に設定し、基板には Ir(111) 配向膜を用いた。酸素流量割合が 1% の時、リーク電流密度は 1×10^{-1} であり、酸素流量割合の上昇に伴い、徐々にリーク電流密度は

低下していった。

【0054】

しかし、図7に示すように、PZT薄膜のXRD測定結果では、酸素流量割合5%(図中のa)と比較して、酸素流量割合80%(図中のb)では、(111)配向強度が著しく低下していた。図8に、XRD測定によるPZT薄膜のすべての配向強度に対するPZT(111)強度の割合の酸素流量割合依存性を示す。XRD(111)強度の割合は、酸素流量割合の増加に伴い減少した。このように、リーク電流密度の低減とエピタキシャル成長とはトレードオフの関係にあることが分かる。

【0055】

そこで、本発明では核発生時の第一層の成膜ガス中の酸素流量割合(以下、第一層酸素流量割合と称す)を低下させ、エピタキシャル成長を行い、その上に連続して酸素流量割合91%の第二層の膜を作製せしめた。

【0056】

図9に、PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度に対する第一層酸素流量割合依存性を示す。この場合、第一層の厚さは5nmとし、第二層の厚さは100nmとした。リーク電流密度は、第一層酸素流量割合5%で最小値 2×10^{-9} を示し、第一層酸素流量割合の増加と共に増加した。

【0057】

図10に、PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度に対する第一層酸素流量割合依存性を示す。分極反転電荷密度は、第一層酸素流量割合5%で最大値 $66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示し、その後、第一層酸素流量割合の増加と共に減少した。

【0058】

図11に、分極飽和電圧に対する第一層酸素流量割合依存性を示す。分極飽和電圧は、第一層酸素流量割合5%で最小値1.29Vを示し、その後、第一層酸素流量割合の増加と共に減少した。

【0059】

図12、13、14に、PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度、PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度及び分極飽和電圧に対する第一層酸素流量割合依存性について、ガス混合器-シャワープレート間(M-S間)長さを650mm(図中のa)及び40mm(図中のb)とした場合のデータを示す。これらの図から、M-S=650mmの時、M-S=40mmの場合と比べて、全ての酸素流量割合に対して、低リーク電流密度、高分極反転電荷密度及び低分極飽和電圧が得られ、優れた膜特性を示すことがわかる。

【実施例4】

【0060】

本実施例では、Pt基板上に成膜されたPZT薄膜特性について第一層Pb/(Zr+Ti)組成依存性について述べる。

【0061】

図15に、PZT薄膜のXRD測定結果を示す。この場合、ガス混合器-シャワープレート間配管の長さは、650mmに設定し、基板としてPt/Ti/SiO₂/Si基板を用いた。

【0062】

まず、一層成膜とし、酸素流量割合を91%として成膜プロセスを実施した。Pb/(Zr+Ti)=1.15(図中のa)の膜は、PZTのペロプスカイト相に関するピークが観測されず、パイロクロア相のみが観測された。また、Pb/(Zr+Ti)=1.80(図中のb)の膜は、PZTペロプスカイト単相が観測された。図16に、XRD強度パイロクロア相割合に対するPb/(Zr+Ti)組成依存性を示す。Pb/(Zr+Ti)=1.80以上では、PZTのみに配向が観測された。ただし、これらのPZT単相膜は非常にリーク電流密度が大きく、強誘電特性が得られない。

【0063】

次いで、二層成膜により、特性の改善を図った。初期核を形成する第一層を、酸素流量割合 5%、膜厚 5 nm とし、 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成比を変化させて成膜した。第二層として、酸素流量割合 91%、膜厚 100 nm の膜を形成した。

【0064】

図 17 に、XRD 強度パイロクロア相割合に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示す。この図から、 $Pb/(Zr+Ti)=1.69$ 以上で PZT 単相が得られていることが推測される。

【0065】

図 18 に、分極反転電荷密度に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示す。分極反転電荷密度は、 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成の増加と共に増加し、 $Pb/(Zr+Ti)=1.75$ で最大値 $52 \mu C/cm^2$ を示した。それ以上では、分極反転電荷密度は緩やかに減少した。

【0066】

図 19 に、分極飽和電圧に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示す。分極飽和電圧は、 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成の増加と共に減少し、 $Pb/(Zr+Ti)=1.75$ で最小値 1.56 V を示し、1.75 を超えると緩やかに上昇した。

【0067】

これらの結果より、 $Pb/(Zr+Ti)=1.69$ から 1.82 までの間で PZT 単相が得られており、 $Pb/(Zr+Ti)=1.93$ では PbO の常誘電層が混在していると推測される。

【実施例 5】

【0068】

本実施例では、 $SrRuO_3$ (SRO) 基板上に成膜された PZT 薄膜特性に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性について述べる。

【0069】

SRO 基板においても、 Pb が SRO 中に拡散することが確認されており、本実験でも、二層成膜を行い、PZT 膜特性の第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を調査した。

【0070】

図 20 に、XRD 強度パイロクロア相割合に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示す。この場合、ガス混合器—シャワープレート間配管の長さを 650 mm に設定し、基板として $SRO/Pt/Ti/SiO_2/Si$ 基板を用いた。一層目の酸素流量割合を 91%、二層目の酸素流量割合を 91% にして成膜した。この図から明らかなように、 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成の増加とともにパイロクロア相割合は減少し、 $Pb/(Zr+Ti)=1.31$ 以上でゼロになった。

【0071】

図 21 に、分極反転電荷密度に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示す。分極反転電荷密度は、 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成の増加とともに増加し、 $Pb/(Zr+Ti)=1.31$ で最大値 $56 \mu C/cm^2$ を示した。

【0072】

図 22 に、分極飽和電圧に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示す。分極反転密度は、 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成の増加とともに減少し、 $Pb/(Zr+Ti)=1.31$ で最小値 1.41 V を示した。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明によれば、ガス混合器—シャワープレート間距離、成膜温度及び酸素流量割合を最適化することで、良好な膜特性を得る事の出来る段階に分解した金属原子を含む分子を反応室に導入して強誘電体薄膜の製造に用いる事ができるので、酸素欠陥が減り、モフォロジーが改善された薄膜を製造することができた。また、核成長時のシード層の酸素分圧を下げ、その後膜成長時の酸素流量割合を上げることにより、エピタキシャル成長が促進され、配向が整い、かつ、リーク電流が少なく、低電圧で自発分極が飽和する強誘電体薄

膜を実現することができた。そのため、良好な膜特性を有する強誘電体薄膜を製造する装置及びその製造方法を提供できた。この製造装置及び製造方法は、半導体素子の製造分野において極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明の薄膜製造装置の一構成例を示す概略図。

【図2】各実施例で膜特性を評価するためのサンプルの構造を示す概略図。

【図3】PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ依存性を示すグラフ。

【図4】PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ依存性を示すグラフ。

【図5】PZT薄膜の分極飽和電圧に対するガス混合器—シャワープレート間配管長さ依存性を示すグラフ。

【図6】PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度に対する成膜ガス中の全導入ガス基準の酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図7】PZT薄膜のXRD測定図。

【図8】XRD測定によるPZT薄膜のすべての配向強度に対するPZT(111)強度の割合の酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図9】PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度に対する第一層酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図10】PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度に対する第一層酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図11】分極飽和電圧に対する第一層酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図12】PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度に対する第一層酸素流量割合依存性について示すグラフ。

【図13】PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度に対する第一層酸素流量割合依存性について示すグラフ。

【図14】PZT薄膜の分極飽和電圧に対する第一層酸素流量割合依存性について示すグラフ。

【図15】PZT薄膜のXRD測定図。

【図16】XRD強度パイロクロア相割合に対する $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【図17】XRD強度パイロクロア相割合に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【図18】分極反転電荷密度に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【図19】分極飽和電圧に対する一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【図20】XRD強度パイロクロア相割合に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【図21】分極反転電荷密度に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【図22】分極飽和電圧に対する第一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成依存性を示すグラフ。

【符号の説明】

【0075】

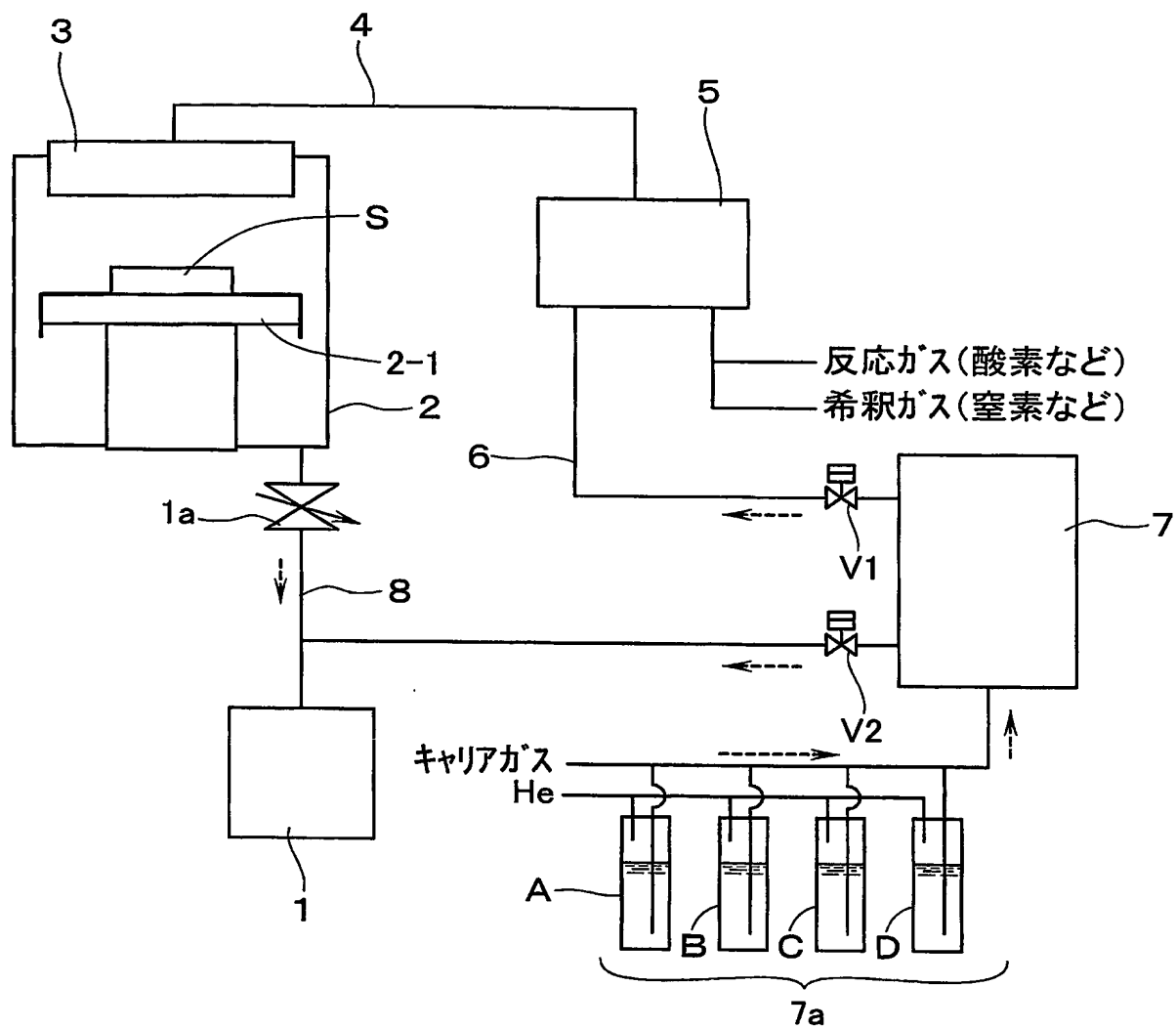
- 1 真空排気システム
- 2 反応室
- 4 成膜ガス配管
- 6 原料ガス配管
- 7a 原料供給部

- 1a 圧力調整バルブ
- 3 シャワープレート
- 5 ガス混合器
- 7 気化器
- 8 配管

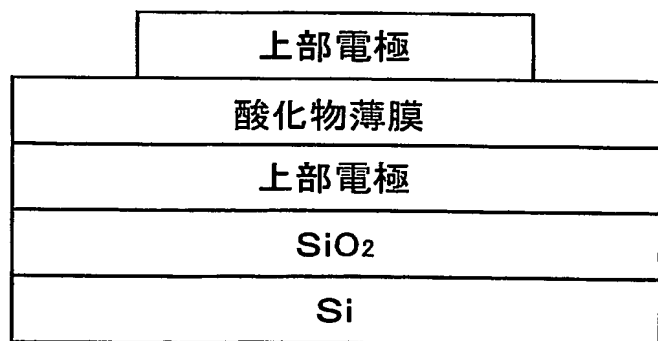
S 基板

【書類名】 図面

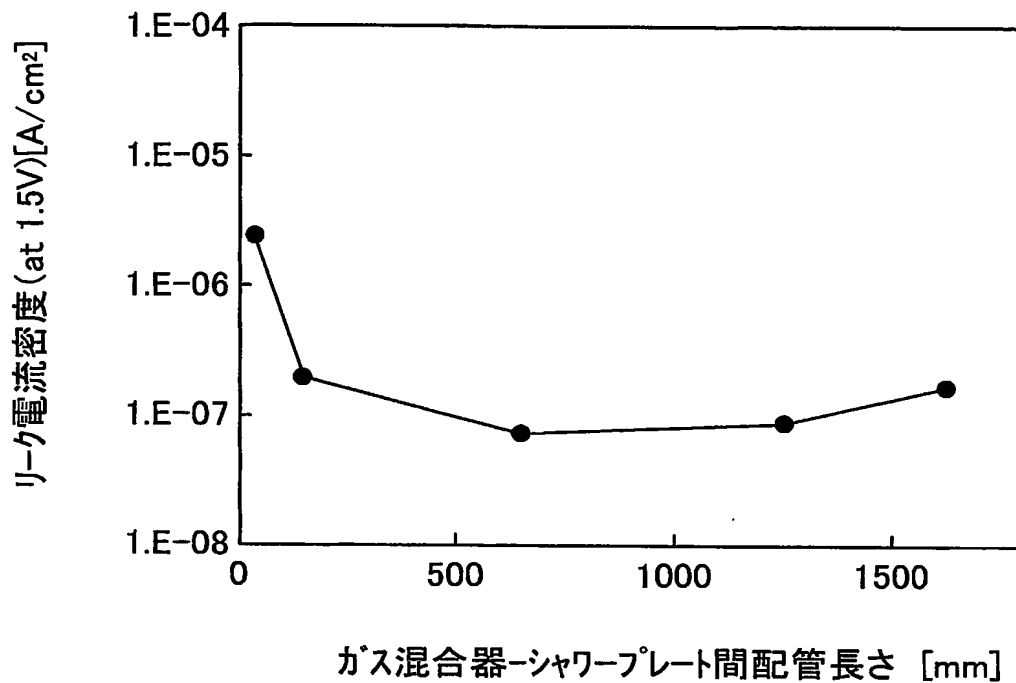
【図 1】



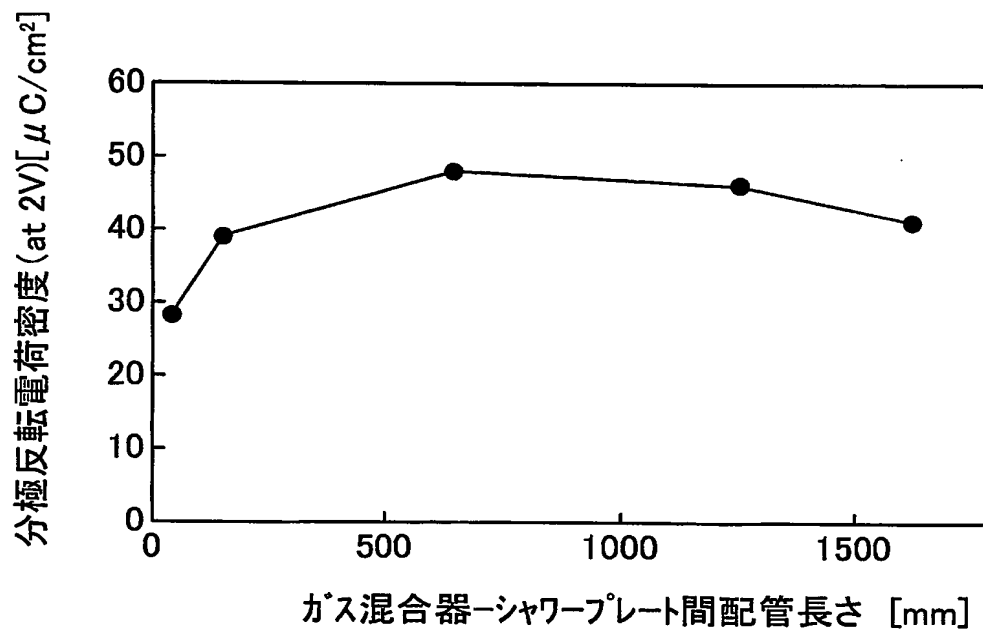
【図 2】



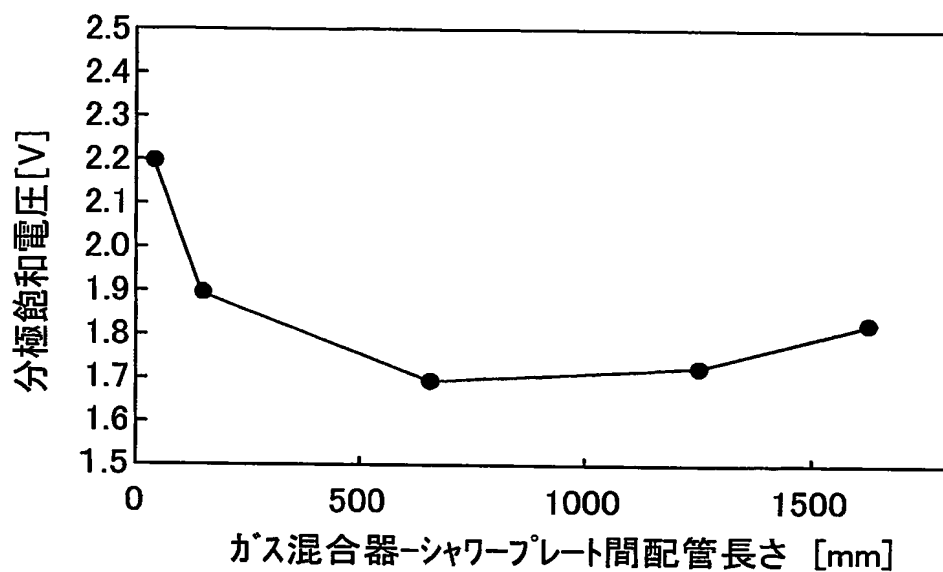
【図 3】



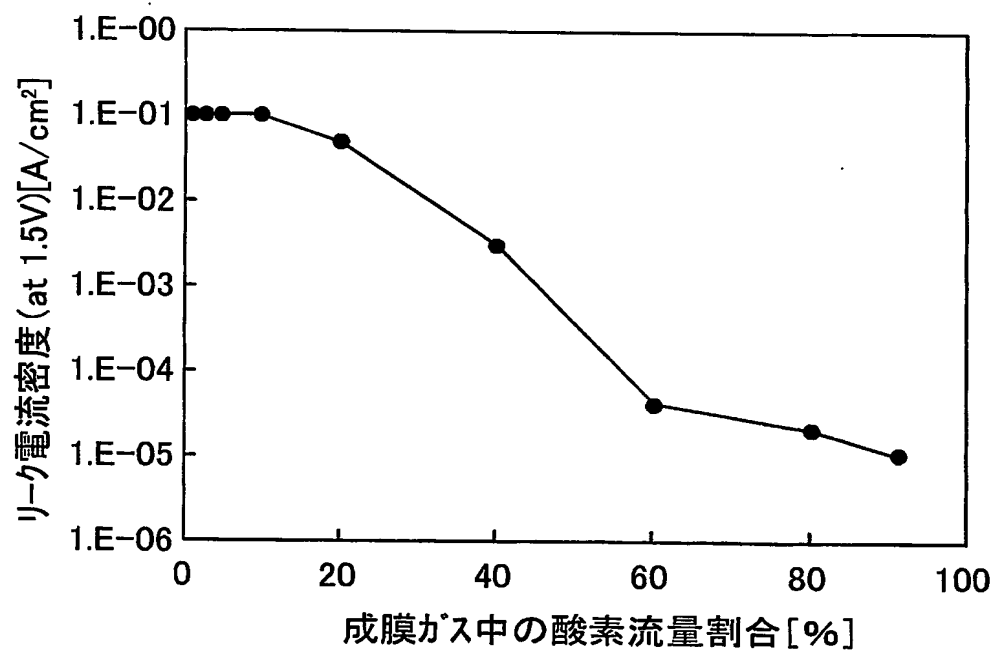
【図 4】



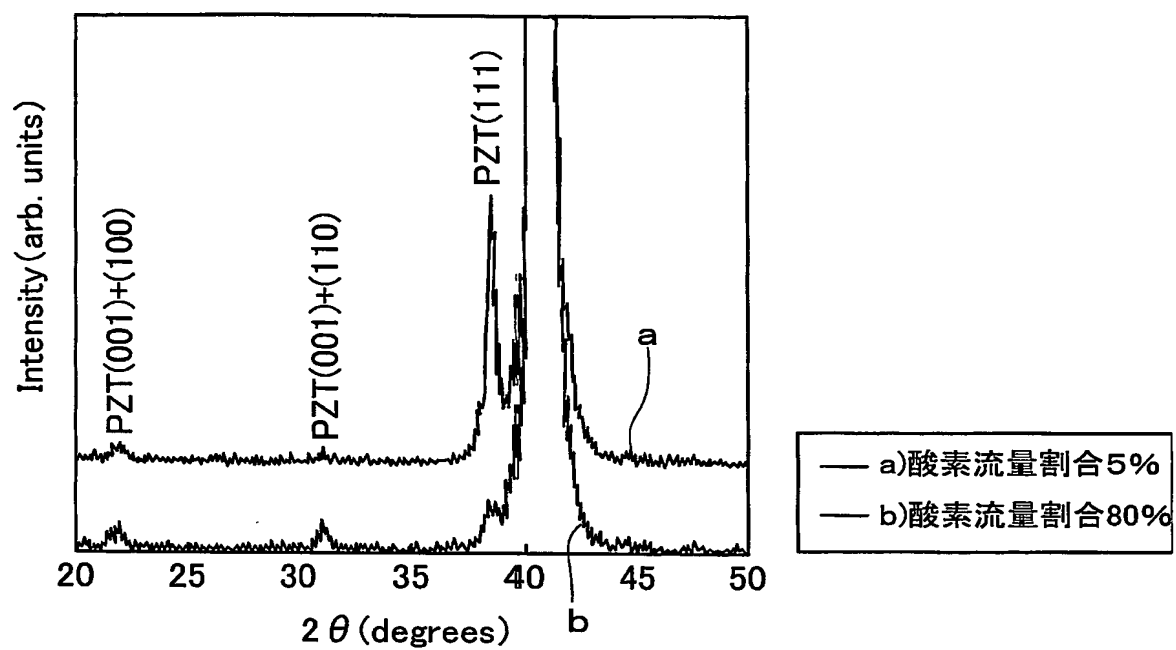
【図 5】



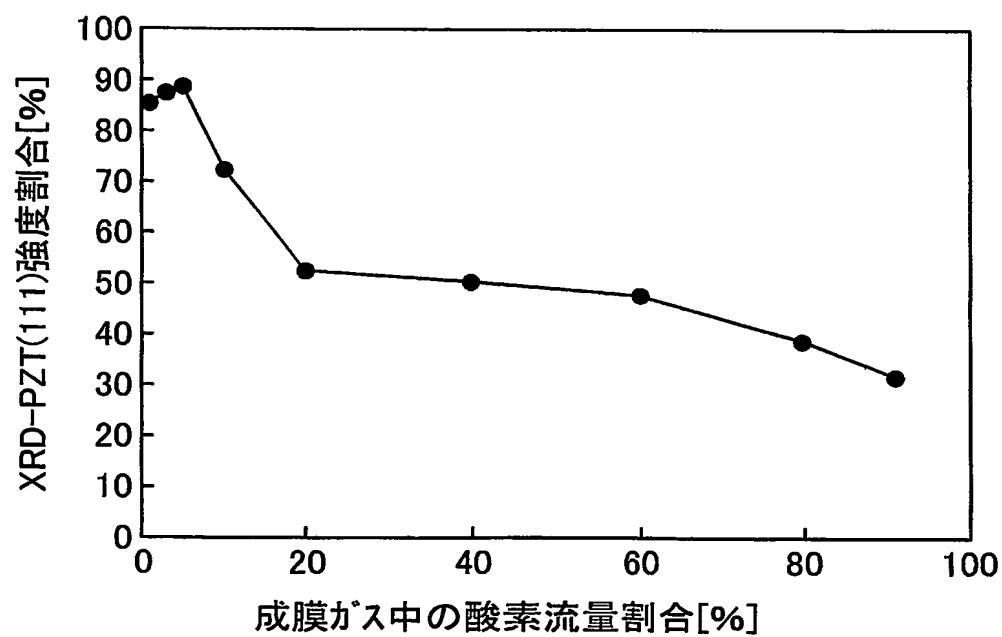
【図 6】



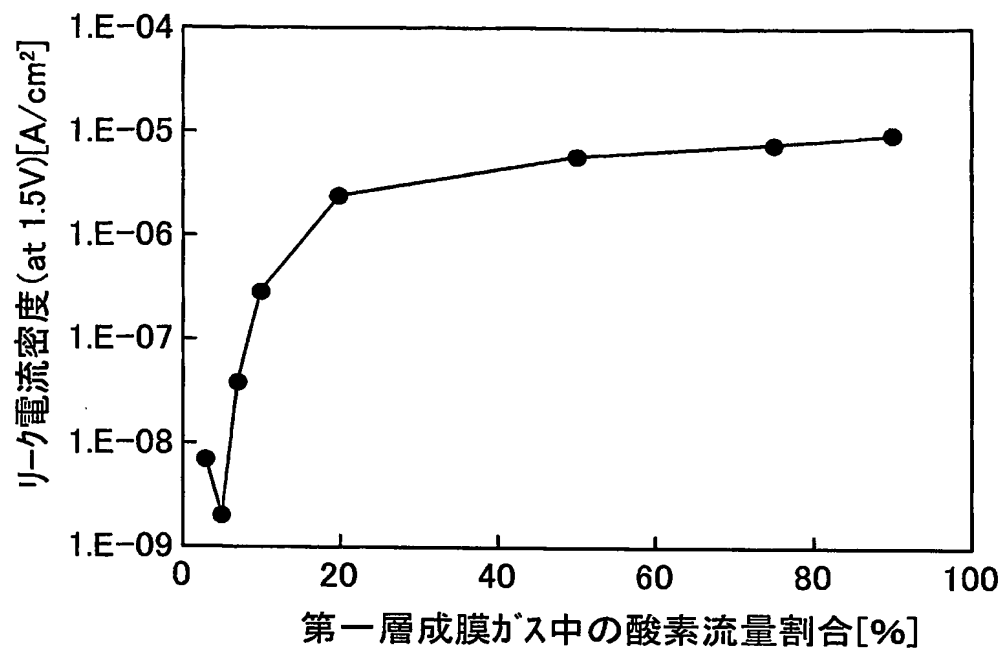
【図7】



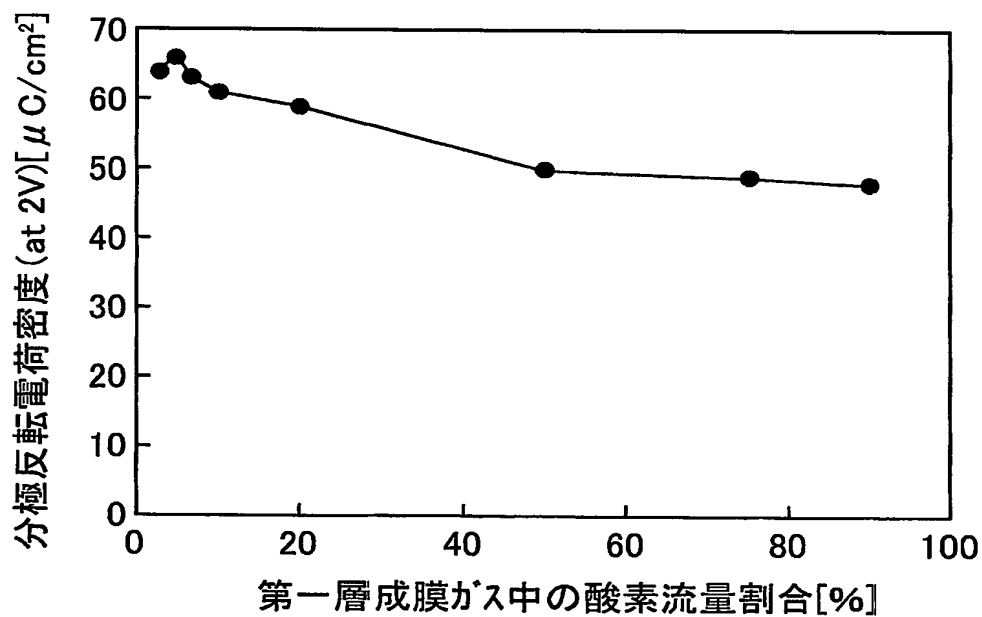
【図8】



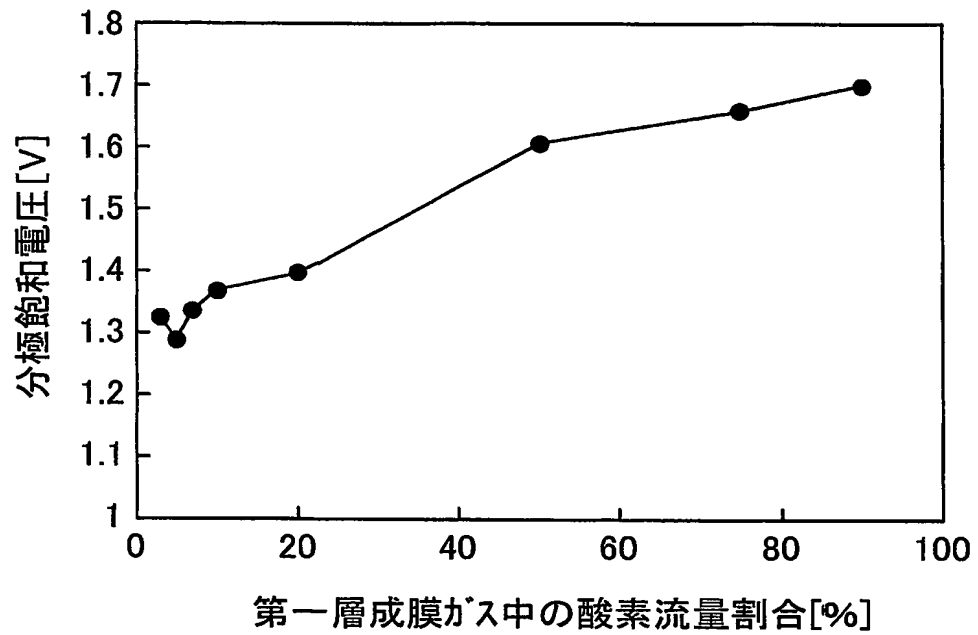
【図 9】



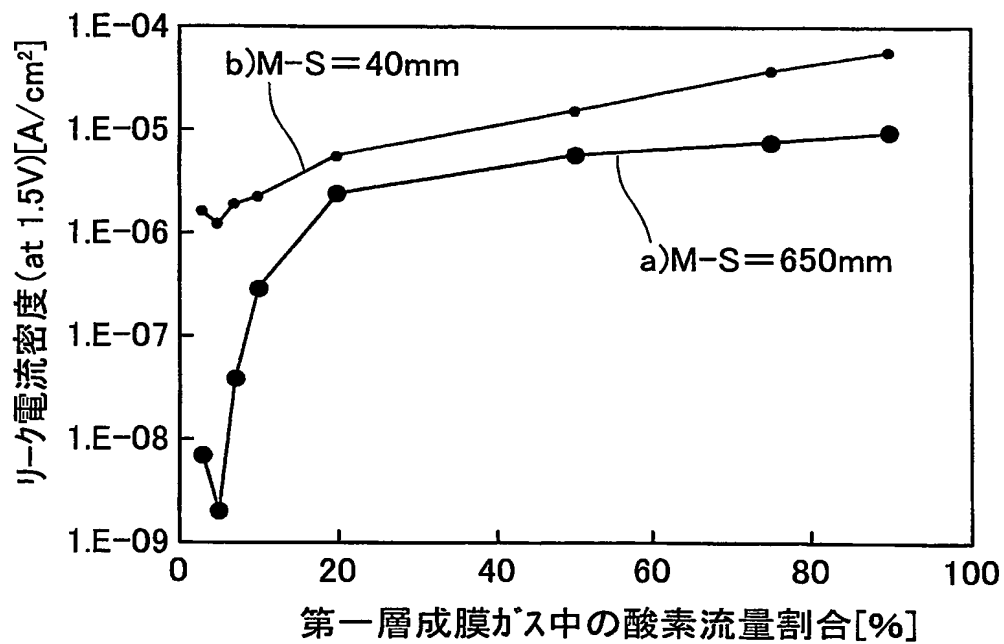
【図 10】



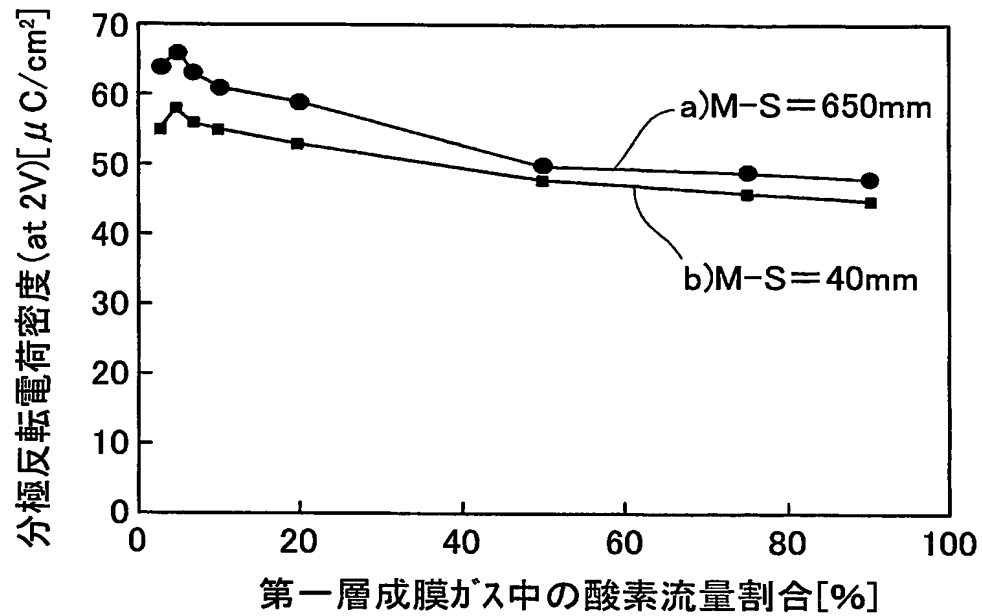
【図 11】



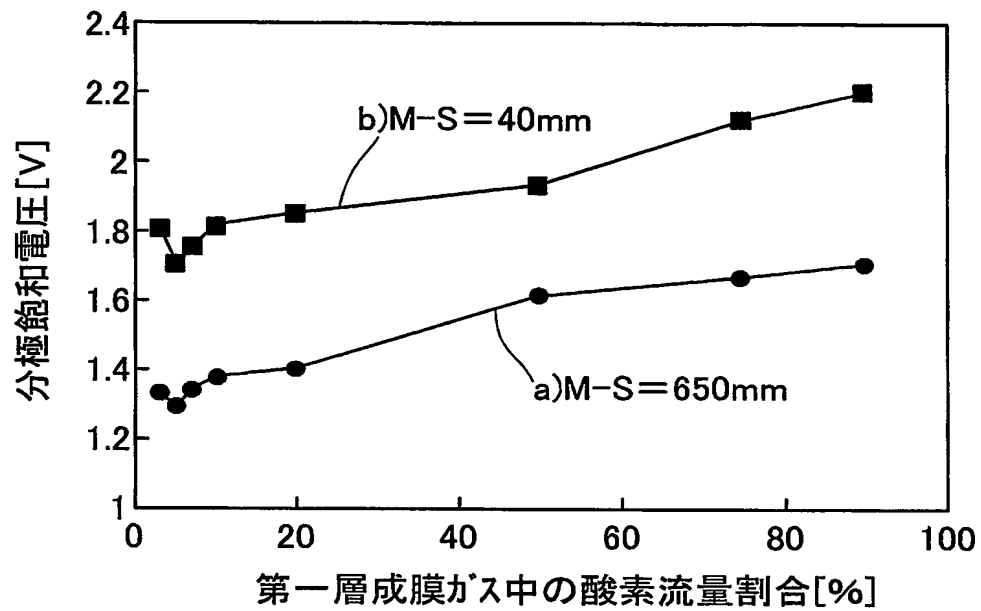
【図 12】



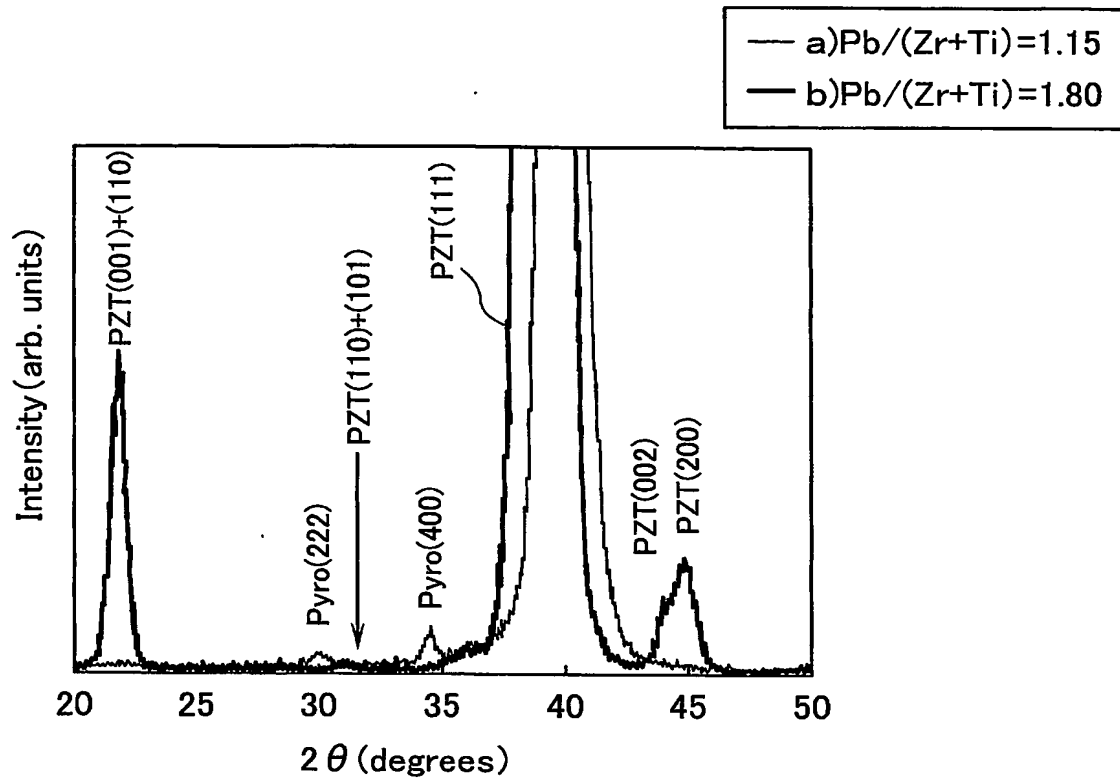
【図 13】



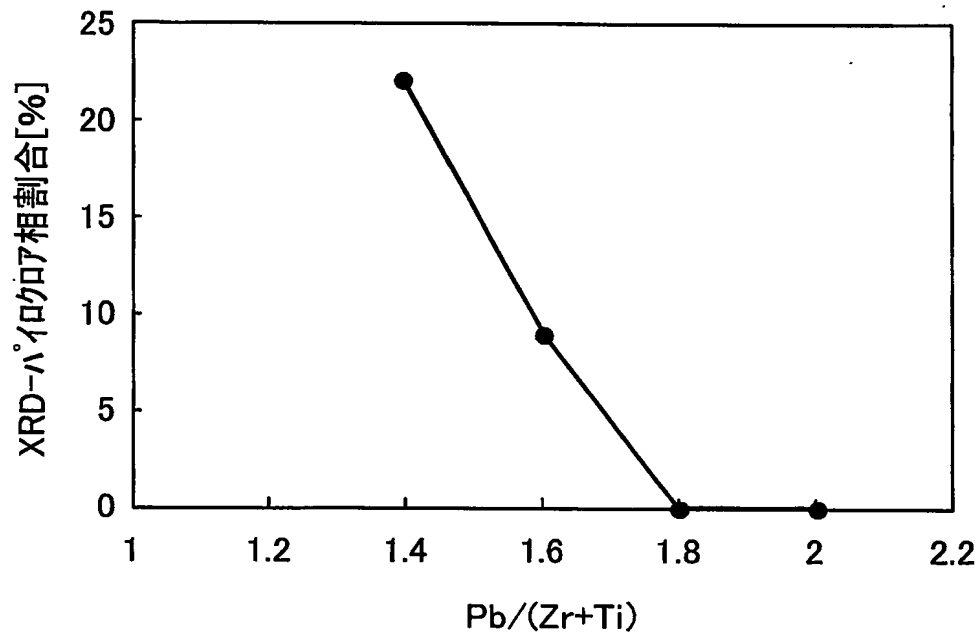
【図 14】



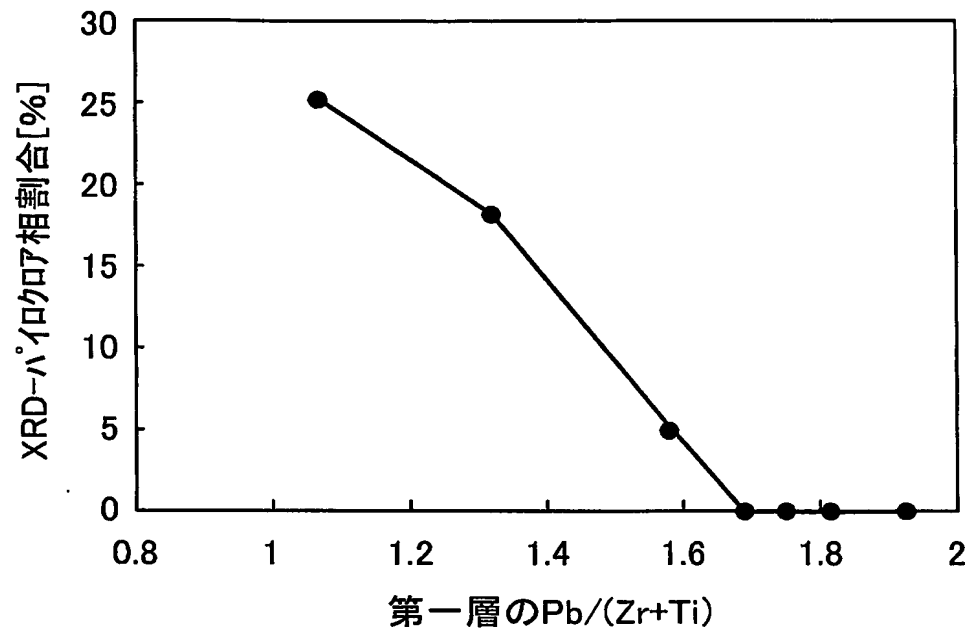
【図 15】



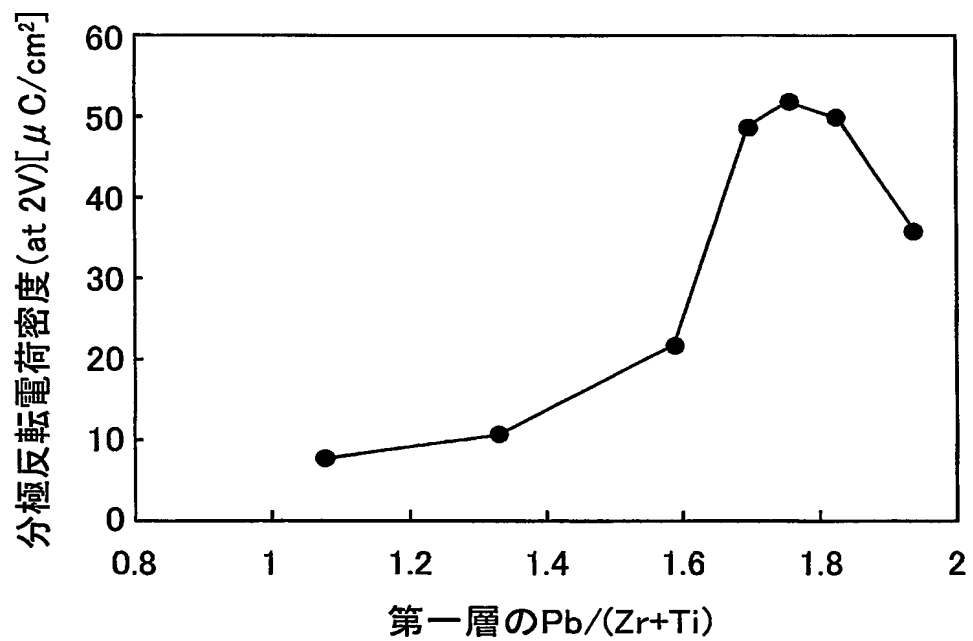
【図 16】



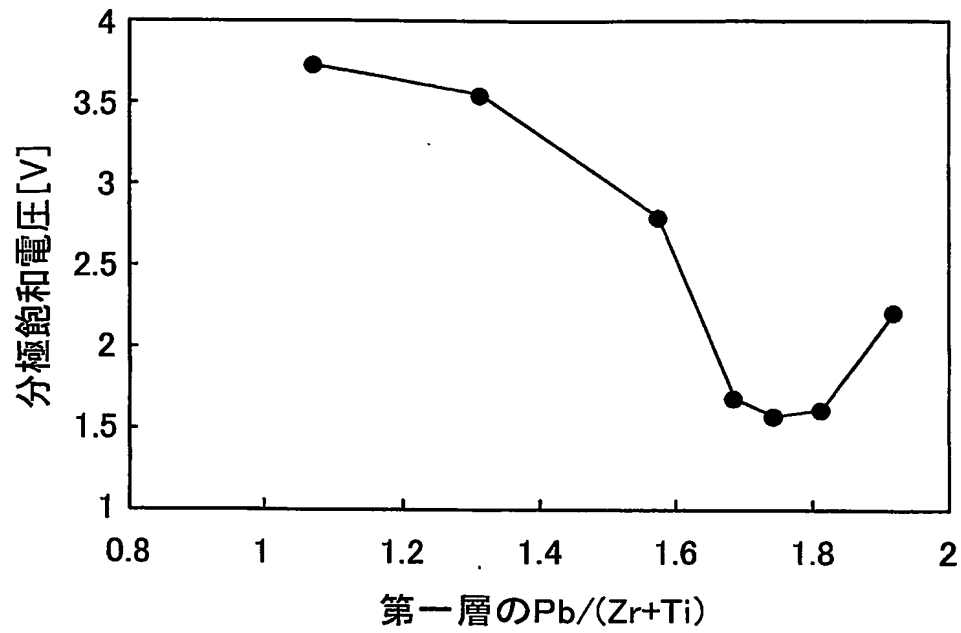
【図 17】



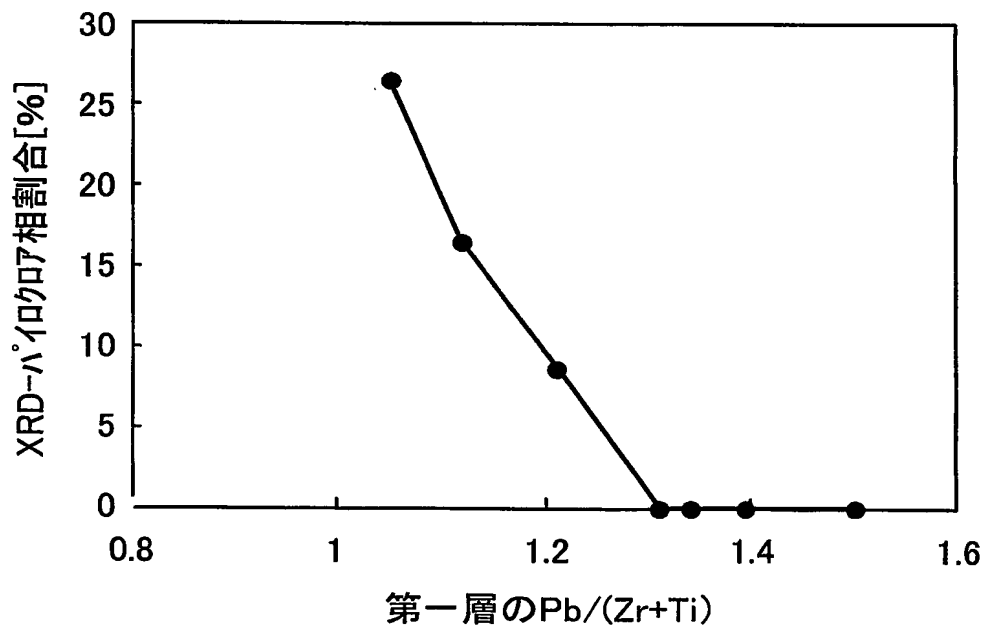
【図 18】



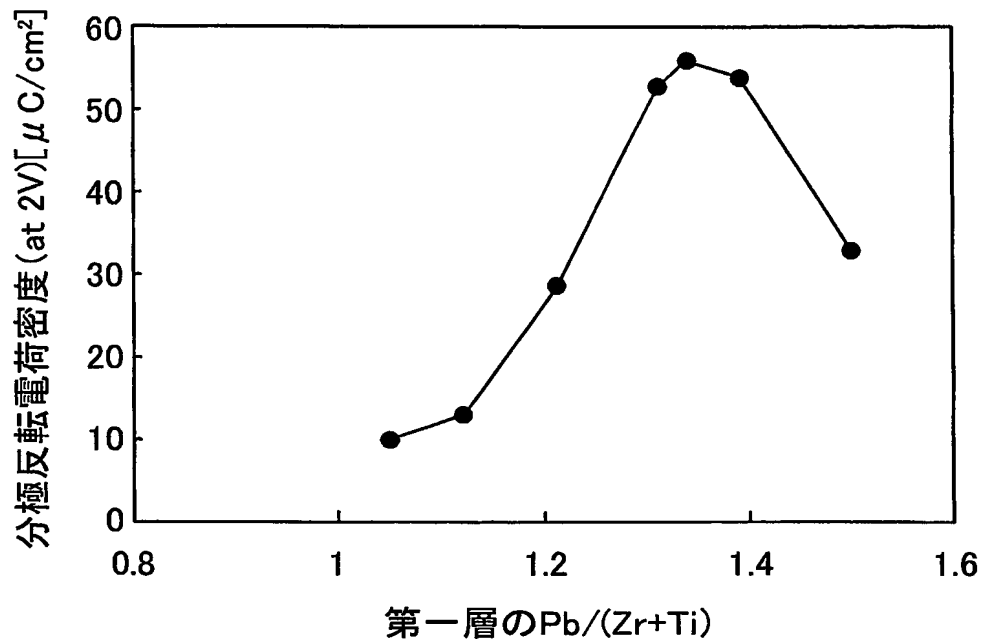
【図 19】



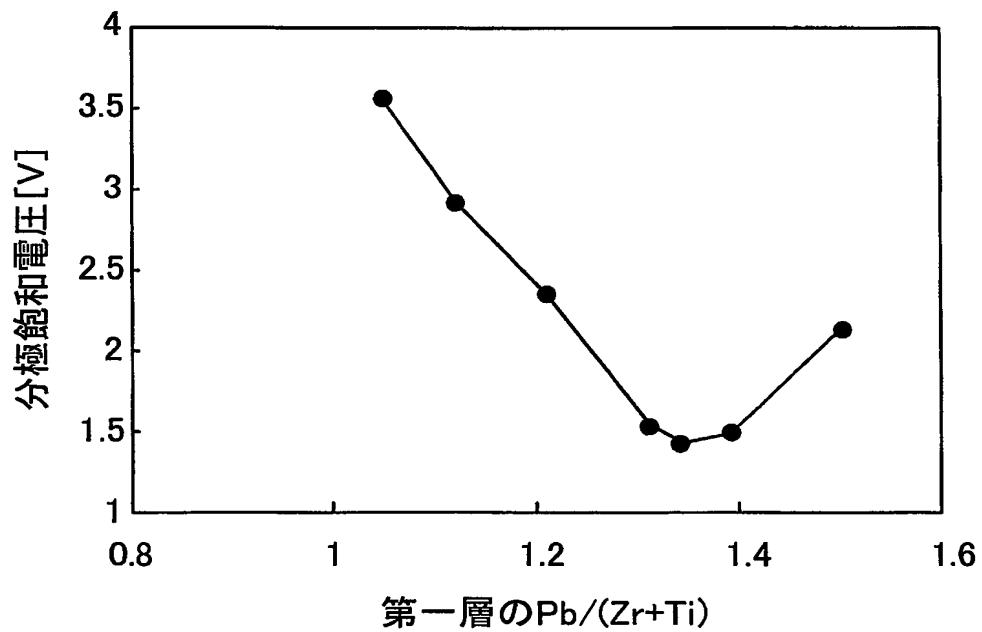
【図 20】



【図 2 1】



【図 2 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】酸化物薄膜の酸素欠損の低下とエピタキシャル成長との促進を図ることにより、優れた特性を有する酸化物薄膜を製造する薄膜製造装置及び製造方法の提供。

【解決手段】混合器内にて原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスを混合して得た混合ガスを反応室内の加熱基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する装置において、混合器とシャワープレートとの間の距離を150mm以上の範囲に設定できるように構成する。混合ガスをこの距離に設定した配管を通して反応室内へ導入し、基板上で反応せしめる。酸化ガスの割合を混合ガス基準で60%～91%とする。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-300014
受付番号	50301397383
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 8月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月25日

特願 2 0 0 3 - 3 0 0 0 1 4

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 1 4 6 4]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

氏 名

株式会社アルバック